

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-085982
(43)Date of publication of application : 30.03.1989

(51)Int.CI. C07F 7/18

(21)Application number : 63-167029 (71)Applicant : DOW CORNING CORP
(22)Date of filing : 06.07.1988 (72)Inventor : SCHULZ JR WILLIAM J

(30)Priority

Priority number : 87 69750 Priority date : 06.07.1987 Priority country : US

(54) PREPARATION OF SILYL KETENE ACETAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially advantageously the high-purity compd. for acrylate polymn. initiators, etc., by bringing a malonate compd., such as dialkyldialkylmalonate, excess triorganohalosiloxane and alkaline metal into contact.

CONSTITUTION: The dialkyldialkylmalonate having formula I (Ri is 1 to 4C alkyl), the bis(trialkylsilyl)dialkylmalonate having formula II (Rii is the same as Ri) and the malonate comp., such as dialkylmalonic acid, having formula III are brought into contact with the triorganohalosiloxane having formula IV (X is fluorine, chlorine, bromine, iodine) in the stoichiometrically excess amt. of the malonate compd. and the reaction product is separated and isolated, by which the objective compd. having formula V (Z is 1 to 4C alkyl, triorganosilyl) is obtnd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭64-85982

⑬ Int. Cl. 4
C 07 F 7/18

識別記号
厅内整理番号
C-8018-4H

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月30日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全12頁)

⑮ 発明の名称 シリルケテニアセタールの製法

⑯ 特願 昭63-167029

⑰ 出願 昭63(1988)7月6日

優先権主張 ⑯ 1987年7月6日 ⑰ 米国(US)⑯ 069750

⑱ 発明者 ウィリアム ジェームス シュルツ, ジュニア ドライブ 302

ア

⑲ 出願人 ダウ コーニング コーポレーション アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドランド(番地なし)

⑳ 代理人 弁理士 青木 朗 外4名

明細書の添付(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称

シリルケテニアセタールの製法

2. 特許請求の範囲

1. (A) マロネート化合物をトリオルガノハロシロキサン及びアルカリ金属と接触させ、その際トリアルガノハロシロキサンはマロネート化合物に対して化学量論的に過剰に存在し、マロネート化

合物は (i) 式 $R^1_2C(COR^1)_2$ を有するジアルキルジアルキルマロネート、(ii) 式 $R^1_2C(COSiR^1)_2$ を有するビス(トリアルキルシリル)ジアルキル

マロネート、及び (iii) 式 $R^1_2C(COB)_2$ を有するジアルキルマロン酸からなる群から選ばれ、トリオルガノハロシランは一般式 R^1_2SiX (式中、Xはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素である) を有する、そして

(B) 得られるシリルケテニアセタールを分離及

び単離する工程からなる、

一般式 $R^1_2C-COSiR^1_2$ (式中、各 R^1 及び R^1 20

はそれぞれ独立して炭素原子1~4個のアルキル基からなる群より選ばれ、Zは炭素原子1~4個のアルキル基とトリアルガノシリル基からなる群より選ばれ、このトリアルガノシリル基は式 $-SiR^1_2$ を有する) を有するシリルケテニアセタールの調製方法。

2. 請求項1において、マロネート化合物がジアルキルジアルキルマロネートであり、シリルケテニアセタールが一般式 $R^1_2C-COSiR^1_2$ を有し、

マロネート化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

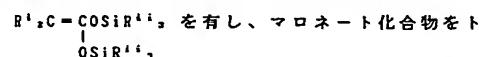
(C) トリアルガノハロシランをアルカリ金属と混合し、

(D) トリアルガノハロシランとアルカリ金属の混合物にジアルキルジアルキルマロネートを添加し、そして

特開昭64-85982(2)

(E) ジアルキルジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケンシアセタールを生成する、工程からなる方法。

3. 請求項1において、マロネート化合物がビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートであり、シリルケンシアセタールが一般式



リオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(C) トリオルガノハロシランをアルカリ金属と混合し、

(D) トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の混合物にビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを添加し、そして

(E) ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケンシアセタールを生成する

5. 請求項1において、マロネート化合物がジアルキルマロン酸であり、シリルケンシアセタールが一般式 $R^1_2C-COSiR^2_2, \text{を有し、マロネート}$

$$OSiR^2_2,$$

化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(K) トリオルガノハロシランの第1の部分をトリアルキルマロン酸と混合し、

(L) 工程(K)で得られる混合物の反応を促進し

て式 $R^1_2C(COSiR^2_2)_2, \text{を有するビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを生成し、}$

(M) 工程(L)で生成したビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを分離及び単離し、

(N) トリオルガノハロシランの第2の部分をアルカリ金属と混合し、

(P) トリオルガノハロシランの第2の部分をアルカリ金属の混合物にビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを添加し、そして

(Q) ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロ

工程からなる方法。

4. 請求項1において、マロネート化合物がジアルキルマロン酸であり、シリルケンシアセタールが一般式 $R^1_2C-COSiR^2_2, \text{を有し、マロネート}$

$$OSiR^2_2,$$

化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(F) トリオルガノハロシランをジアルキルマロン酸と混合し、

(G) 工程(F)で得られるトリオルガノハロシランとジアルキルマロン酸の反応を促進してビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを生成し、

(H) 工程(G)で得られる混合物にアルカリ金属を添加し、そして

(J) ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケンシアセタールを生成する

工程からなる方法。

ネート、トリオルガノハロシラン、及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケンシアセタールを生成する

工程からなる方法。

6. 請求項2において、アルカリ金属がナトリウムであり、トリオルガノハロシランがトリメチルクロロシランであり、ジアルキルジアルキルマロネートを基準にして化学量論的にナトリウムが約5%以上、トリメチルクロロシランが約50%以上過剰に存在し、出発接觸温度が約25℃以上であり、接觸時間が少なくとも2時間であり、塩化ナトリウムを濾過で除去し、シリルケンシアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。

7. 請求項3において、アルカリ金属がナトリウムであり、トリオルガノハロシランがトリメチルクロロシランであり、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを基準にして化学量論的にナトリウムが約5%以上、トリメチルクロロシランが約50%以上過剰に存在し、出発接觸温度が約50℃以上であり、接觸時間が少なくとも

特開昭64-85982(3)

2時間であり、塩化ナトリウムを濾過で除去し、シリルケテニアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。

8. 請求項4において、トリオルガノハロシランがトリメチルクロロシランであり、アルカリ金属がナトリウムであり、ジアルキルマロン酸を基準にしてトリメチルクロロシランが約150%以上化学量論的に過剰に存在し、シアルキルマロン酸とトリメチルクロロシランとの出発接觸温度が約50℃以上であり、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを基準にしてナトリウムが約5%以上化学量論的に過剰に存在し、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリメチルクロロシラン及びナトリウムの間の出発接觸温度が約50℃以上であり、接觸時間が少なくとも2時間であり、塩化ナトリウムを濾過で除去し、シリルケテニアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。

造する能力のゆえに、価値がある。ごく最近の応用ではSKAをアクリレート重合開始剤として使用している。基移動重合(GTP: group transfer polymerization)として知られるこの概念はデュポンにより開発されたもので、米国特許第4,414,372号(Farhamら、1983年11月8日発行)、同第4,417,034号(Webster、1983年11月22日発行)及び同第4,508,880号(Webster、1985年4月2日発行)の3つの特許に開示されている。シリルケテニアセタールの製造方法はこの業界で4つ知られている。第1の一般的なSKAの製法は、カルボン酸のエステルと適当な金属試薬の反応により金属エノラートを生成後にエノラートイオンをオルガノクロロシランと反応するものである。AinsworthらのJ. Organometallic Chem. 46 (1972)、59~71頁はカルボン酸のエステルとリチウムジイソプロピルアミドの反応後トリメチルクロロシランと反応するSKAの製造を記載している。KitaらのTetrahedron Letters, 24:12 (1983)、1273~1276頁は類似の方法による2官

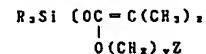
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はシリルケテニアセタールの製造方法に係る。より詳しく述べると、本発明はアルカリ金属の存在におけるジアルキルジアルキルマロネート又はビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートとトリオルガノハロシランの反応によって高純度シリルケテニアセタールを製造する方法に関する。

(従来の技術と発明が解決しようとする課題)

シリルケテニアセタール(SKA)の製造に関する最初の文献は1950年代後半のPetrovらのJ. Gen. Chem. (USSR), 29 (1959), 2896~2899頁であった。この文献及びこの分野の他の文献は下記一般式の化学種を取扱っている。



このオルガノシラン中間体はさらにSKAと反応して、他の方法では合成が困難な有機化合物を製

能性SKAの製造を開示している。BrownのJ. Org. Chem., 39: 9 (1974), 1324~1325頁はテトラヒドロフラン中の水素化カリウムとカルボニル化合物の反応による金属エノレートイオンの製造後、過剰のトリエチルアミン及びトリメチルクロロシランとの反応を記載している。

KuoらはChemical Communications (1971), 136~137頁は式 $R^1R^2C=C(OSi(CH_3)_3)_2$ (式中、R¹、R²は水素、メチル基、t-ブチル基又はフェニル基である。) のシリルケテニアセタールの製造を開示している。このシリルケテニアセタールは対応するカルボン酸又はカルボン酸のシリルエステンのリチウムジイソプロピルアミド、トリメチルクロロシラン及びテトラヒドロフランとの接觸による反応によって製造される。29~85%の所望シリルケテニアセタールの収率が記載されている。Kuoらはこの収率が分析によるものか物理的な単離及び分離によるものかについて述べていない。

第2の一般的な方法では、シリルケテニアセタール

特開昭64-85982(4)

ルはカルボン酸のエステルとオルガノヒドロシランのヒドロシリル化によって製造される。PetrovらのJ. Gen. Chem. (USSR), 29 (1959), 2896~2899頁はメチルメタクリレートとトリエチルシランの白金触媒反応を記載している。OjimaらのJ. Organometallic Chem., 111 (1976), 43~60頁は触媒としてトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムクロリドの使用を研究している。HoweらのJ. Organometallic Chem., 208 (1981), 401~406頁及びYoshiiらのChem. Pharm. Bull. 22 (1974), 2767~2769頁は触媒としてロジウムのオルガノアリル化合物を用いる($C_2H_5)_3SiH$ とメチルメタクリレートの反応による70~75%の収率のSKAの製造を記載している。Quirkらは欧州特許第184592号(1986年6月18日発行)はo-シリル化ケテニアセタールと、エノールエーテルと、ロジウム触媒存在下のアクリレートエステルとシラン又はシロキサンの反応によるその製造方法とを開示している。

第3の方法では、Ishikawaらが米国特許第

4,482,729号(1984年11月13日発行)でフッ素化カルボン酸エステルとトリメチルシリルトリフロロメタンスルホネートの反応によるフルオロアルキルシリルケテニアセタールの製造を記載している。

第4の方法ではトリメチルクロロシランの存在における二置換マロネートのアルカリ金属還元によるシリルケテニアセタールの生成を伴なう。KuoらのChemical Communications (1971) 136~137頁及びJ. Am. Chem. Soc. 94: 11 (1972) 4037~4038頁は金属ナトリウムの存在におけるジアルキルジアルキルマロネートとトリメチルクロロシランの反応による式 $R^1R^2C=C(OB^2)OSi(CH_3)_3$ (式中、 R^1 、 R^2 はメチル基、エチル基又はフェニル基であり、 R^3 はメチル基又はエチル基である)のシリルケテニアセタールの製造を記載している。Kuoらは溶剤としてキシレン及びアンモニアを用いることを開示している。さらに、Kuoらはキシレンを溶剤とする場合の反応の過程は液体アンモニアが存在する場合と異なること

を開示している。Kuoらが報告するこの結果は、この反応が溶剤が関与する反応であることを示している。Kuoらは式 $R^1R^2C=C(OB^2)OSi(CH_3)_3$ のシリルケテニアセタールをマロネートから製造できることを一切開示していない。

本発明の目的はマロネート化合物からシリルケテニアセタール製造の有効な方法を提供することである。

(課題を解決するための手段及び作用効果)

この明細書に開示される、アルカリ金属の存在下の二置換マロネートとトリオルガノハロシランの反応は今までに開示された従来技術の方法と比べてそれに優るいくつかの利点を有している。先ず第1に、多数の二置換マロネートは商業的に入手可能である。さらに、ビス(シリル)ジアルキルマロネートも入手容易な原料から容易に合成できる。

本発明を、カルボン酸のエステルと適当な金属試薬との反応で金属マロネートを生成後、エノレ

ートイオンとオルガノクロロシランを反応する方法と比べると、本発明は出発原料コストが低い利点がある。従来技術はカルボニル化合物とジイソプロピルアミド又は水素化カリウムのような金属試薬との反応による金属エノレートイオンの調製を教示している。これらの金属試薬は両方とも本発明で用いるアルカリ金属よりかなり高価につく。また、上記反応はトリエチルアミンのような追加の試薬を含んでいる。追加試薬の必要性は製造コストを増大させる。

本発明はメタクリレートのようなビニル系物質のヒドロシリル化によるSKAの調製方法と比べる場合にも利点を有する。トリオルガノシランのようなオルガノシランは商業的規模で入手可能ではない。このトリオルガノシランを調製するためにはプロセスを実現しなければならない。さらに、出発ビニル系物質は重合に非常に敏感であり、所望のSKAの調製及び分離の際にはビニル系の重合を防止するために特別の注意が必要である。さらに、ヒドロシリル化反応の副生成物はカルボニ

特開昭64-85982 (5)

ルアダクト $\text{CH}_2 = \text{CR}'\text{CH}(\text{OR}^3) (\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ である。カルボニルアダクトは上記アクリレート重合開始剤としての SKA の使用に対し損傷を加える。従って、ヒドロシリル化による SKA の調製はこれらの不所望なカルボニルアダクトを除去するために特別の処理工程を必要とする。

本発明ではいくつかの予想外の結果が見付かれた。式 $\text{R}'\text{R}^3\text{C} = \text{C}(\text{OR}^3) (\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)$ 及び式 $\text{R}'\text{R}^3\text{C} = \text{C} (\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)_2$ のシリルケテンアセタールは両方とも二置換マロネートのアルカリ金属還元により調製できることが見出された。さらに、化学量論的量を越える量のアルカリ金属がジアルキルマロネートの反応の完了を保証し、所望のシリルケテンアセタールの収率を最大限化することが見出された。最後に、アルカリ金属の形態が反応系の反応性の重要な因子であることが見出された。これらの発見はどれも前記の従来技術によって示されたり示唆されたものではない。これらの発見の詳細については後で例によって説明する。

び単離する工程からなる。

一般式 $\text{R}'_2\text{C} = \text{COSiR}^{31}$ (式中、各 R' 及び R^{31} は

はそれぞれ独立して炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル基からなる群より選ばれ、乙は炭素原子 1 ~ 4 個のアルキル基とトリオルガノシリル基からなる群より選ばれ、このトリオルガノシリル基は式 $-\text{SIR}^{31}$ を有する) を有するシリルケテンアセタールの調製方法である。

アルカリ金属の存在におけるジアルキルジアルキルマロネートとトリオルガノハロシランの反応は所望のシリルケテンアセタール、一酸化炭素、トリオルガノアルキルシラン及びハロゲン化アルカリ塩を生成する。ジアルキルマロン酸とトリオルガノハロシランの反応はビス (トリアルキルシリル) ジアルキルマロネートを生成し、ハロゲン化水素を発生する。

ジアルキルジアルキルマロネートは、例えば、ジメチルジメチルマロネート、ジメチルジエチルマロネート、ジエチルジメチルマロネート、ジエ

本発明によれば、本明細書で説明される条件下でのマロネート化合物からシリルケテンアセタールの調製方法が提供される。こうして、説明されるものは、

(A) マロネート化合物をトリオルガノハロシリサン及びアルカリ金属と接触させ、その際トリオルガノハロシリサンはマロネート化合物に対して化学量論的に過剰に存在し、マロネート化

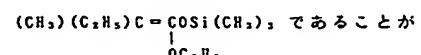
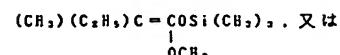
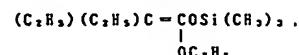
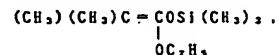
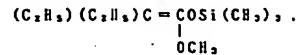
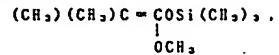
物は (i) 式 $\text{R}'_2\text{C}(\text{COR}^1)$ を有するジアルキル

ジアルキルマロネート、(ii) 式 $\text{R}'_2\text{C}(\text{COSiR}^{31})_2$ を有するビス (トリアルキルシリル) ジアルキル

マロネート、及び (iii) $\text{R}'_2\text{C}(\text{COH})_2$ を有するジアルキルマロン酸からなる群から選ばれ、トリオルガノハロシランは一般式 $\text{R}^{31}_2\text{SiX}$ (式中、X はフッ素、塩素、臭素又はヨウ素である) を有する、そして

(B) 得られるシリルケテンアセタールを分離及

チルジエチルマロネート、メチルエチルジメチルマロネート、又はメチルエチルジエチルマロネートであることができる。ジアルキルジアルキルマロネートから調製されるシリルケテンアセタールは、例えば、



できる。

ビス (トリアルキルシリル) ジアルキルマロネートは、例えば、ビス (トリメチルシリル) ジメ

特開昭64-85982(6)

チルマロネート $(CH_3)(CH_3)C \overset{0}{\underset{||}{C}} (COSi(CH_3)_3)$ 又はビス(トリメチルシリル)ジエチルマロネート

$(C_2H_5)(C_2H_5)C \overset{0}{\underset{||}{C}} (COSi(CH_3)_3)$ であることができる。ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートから調製されるシリルケテニアセタールは、例えば $(CH_3)(CH_3)C \overset{0}{\underset{||}{C}} COSi(CH_3)_3$ 又は

$(C_2H_5)(C_2H_5)C \overset{0}{\underset{||}{C}} COSi(CH_3)_3$ であることができる。

ジアルキルマロン酸は例えばジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、又はジブチルマロン酸であることができる。

アルキル金属はリチウム、ナトリウム、カリウム、又はセリウムであることができる。調製されるアルキル金属はナトリウム/カリウム合金のように2又は3以上の金属の合金の形で用いることができる。アルカリ金属はバラフィンのような適当な炭化水素溶剤中の分散体の形で用いることも

できる。アルカリ金属の形態は後の例に示されるようにビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートとトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の反応に著しい影響がある。

ジアルキルジアルキルマロネート又はビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートのいずれかからシリルケテニアセタールを調製する場合、マロネート化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程は、

(C) トリオルガノハロシランをアルカリ金属と混合し、

(D) トリオルガノハロシランとアルカリ金属の混合物にジアルキルジアルキルマロネートを添加し、そして

(E) ダルキルジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケテニアセタールを生成する、工程からなる。トリオルガノハロシランとアルカリ金属の混合は標準バッチ化学反応系で行なうことができる。反応器には適当な攪拌具を装備して

液体反応媒体中のアルカリ金属の分散を確実にすべきである。反応器にはさらに固体アルカリ金属粒子と液体反応体の攪拌混合物にマロネート化合物を追加するためのポンプ、秤量タンクなどを装備すべきである。本発明の目的において、「反応を促進する」とは適当な液体成分を必要に応じて適当に攪拌、加熱及び冷却して液体反応体と生成物とアルカリ金属で形成されるスラリーを制御可能な機械的混合物にする装備と、一酸化炭素の安全な排気及び廃棄のための装備を有することを意味する。

ジアルキルマロン酸で出発するシリルケテニアセタールの調製では、マロネート化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(K) トリオルガノハロシランの第1の部分をトリアルキルマロン酸と混合し、

(L) 工程(K)で得られる混合物の反応を促進し

て式 $R^1_2C \overset{0}{\underset{||}{C}} (COSiR^1_3)_2$ を有するビス(トリアル

キルシリル)ジアルキルマロネートを生成し、

(M) 工程(L)で生成したビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを分離及び草離し、

(N) トリオルガノハロシランの第2の部分をアルカリ金属と混合し、

(P) トリオルガノハロシランの第2の部分とアルカリ金属と混合物にビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを添加し、そして

(Q) ビス(トリメチルシリル)ジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン、及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケテニアセタールを生成する

工程からなる。選択的に、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを草離及び分離せずに、マロネート化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程が(A)が、

(F) トリオルガノハロシランをジアルキルマロネートと混合し、

(G) 工程(F)で得られるトリオルガノハロシランとジアルキルマロン酸の反応を促進してビス

特開昭64-85982 (7)

(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを生成し、

(II) 工程(G)で得られる混合物にアルカリ金属を添加し、そして

(J) ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケンアセタールを生成する

工程からなる。混合及び「反応促進」のための装備は実質的に前に説明した。トリオルガノハロシランとジアルキルマロン酸の間の反応を促進するために必要な追加の装備は水素化ハロゲンの取扱いのための装備である。この装備はこれらの気体が生成したときに気体を反応器より排気する装備、一圧力制御又は不活性ガス清掃のような装備一を含むことができる。さらに、これらの装備は水素化ハロゲンの回収又は廃棄の手段一水スクラバのような装備一を含まなければならない。ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートの分離及び単離は蒸留のように公知の方法で行なうこと

ができる。

出発マロネート化合物がジアルキルジアルキルマロネート又はビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートのいずれかであるシリルケンアセタールの調製では、マロネート化合物に対するトリオルガノハロシランの化学量論的量は2.0:1である。本発明の目的において「マロネート化合物に関して化学量論的に過剰」とは化学量論的量より大きいモル比を意味する。マロネート化合物、アルカリ金属及びトリオルガノハロシランの間の反応の完了を確実にし、また反応体スラリーの充分な希釈を確実にするために、マロネート化合物に関するトリオルガノハロシランのモル比は約3.0:1より大(約50%以上の化学量論的過剰)でなければならない。このモル比は約5.0:1より大きい(約150%以上の化学量論的過剰量)であることが好ましい。さらに好ましくは、この化学量論的過剰が約50~150%の範囲内である。

出発マロネート化合物がジアルキルマロン酸であるシリルケンアセタールの調製では、トリオ

ルガノハロシランの化学量論的量としては、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを生成するために1.0モルのジアルキルマロン酸との反応に2.0モルのトリオルガノハロシランが必要である。さらに、1.0モルのビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートとの次の反応のために2.0モルのトリオルガノハロシランが必要である。ジアルキルマロネート、アルカリ金属及びジアルキルマロネートの間の反応の完了を確実にするためにはジアルキルマロン酸に関するトリオルガノハロシランのモル比は約5.0:1より大(約150%以上の化学量論的過剰)でなければならない。このモル比が約7.0:1より大(約250%以上の化学量論的過剰)であることが好ましい。最も好ましくはこの化学量論的過剰が約150~250%の範囲内である。

マロネート化合物に関するトリオルガノハロシランの化学量論的過剰は迅速かつ完全な反応を確実にするために必要である。又、過剰量のトリオルガノハロシランは、液体-固体反応スラリーが、

後の処理のために反応混合物の攪拌及び移動を促進するために充分に流動性であることを確実にする溶剤としても働く。上記より多量のトリオルガノハロシランを用いてもよいが、そのように過剰に用いてもそれ以上の効果はないものと考えられる。

本発明者はマロネート物質に関して化学量論的過剰量のアルカリ金属は所望のSKAを生成する反応を完了する上で重要な効果を有することを見い出した。この効果は後の例に示す。ジアルキルジアルキルマロネート又はビス(トリアルキシリル)ジアルキルマロネートに関するアルカリ金属の化学量論的量は2.0:1である。本発明者は5%又は2.0:1のように低い化学量論的過剰で反応の完了を最大限化するには充分であると確信する。しかしながら、この効果をまちがいなく実現するために、マロネート物質に関して約10%より大きい化学量論的過剰量のアルカリ金属が好ましい。さらに好ましくは約10~25%の範囲の化学量論的過剰量のアルカリ金属である。2.5%よ

特開昭64-85982 (8)

り大きい化学量論的過剰量のアルカリ金属を用いてもよいが、付加的な利点はない。逆に、化学量論的量より少ない量を用いてもよいが、反応の完了が乱れるであろう。

上記のようにトリオルガノハロシランとアルカリ金属の両方が過剰で、これらとジアルキルジアルキルマロネートと反応によりSKAを調製する場合、反応混合物は自発的に発熱してトリオルガノハロシランの還流又は沸騰温度まで達し、反応混合物は数時間後に冷却する。このようにして、約25℃で出発して、反応は20時間以内に完了する。反応は屢々わずかに2時間ほどで実質的に完了する。より高温では必要な反応時間をさらに短縮する。

トリオルガノハロシランとアルカリ金属の両方が過剰で、これらとビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートの反応では、反応を合理的な時間で行なうためには高温が必要のように思われる。本発明者はアルカリ金属が(以下の例に記すように)パラフィン中の分散体のように反応性

の形態である場合約50℃以上の温度で20時間後に反応が実質的に完了することを見い出した。反応は屢々約50℃の温度で2~10時間という短時間で実質的に完了した。

シリルケンシアセタールの分離及び単離は

(1) ハロゲン化アルカリ固体の除去、及び

(2) 蒸留によるシリルケンシアセタールの回収よりなる。固体ハロゲン化アルカリ金属は所望のSKAを生成する反応の生成物である。この塩はSKAのモル当り2モルの量で発生する。これらの塩は粗反応混合物から塩の滤過のような公知の手法で除去することができる。加圧滤過のような工業的滤過方法を用いることも可能である。

固体不含粗反応混合物からの所望のSKAの回収は蒸留のような公知の手法で行なうことができる。下記の例において本発明の方法で調製するSKAは少なくとも95重量%の純度に蒸留して回収することができる。

(実施例)

当業者が本発明をよりよく理解するために、以下に例を記載する。これらの例は説明のためであり、本発明の範囲を限定するものではない。

例1

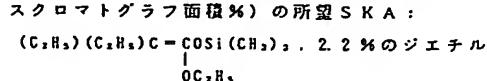
金属ナトリウムの存在においてジアルキルジアルキルマロネートとトリメチルクロロシランの反応によりシリルケンシアセタール(SKA)を調製した。この調製の手順はジアルキルジアルキルマロネートからSKAを調製する以下の例の典型である。

機械式スターラと還流凝縮器を装備した500mLの三首実験用フラスコに2512g(23.1モル)のトリメチルクロロシランを添加した。この反応用フラスコに2512g(23.1モル)のトリメチルクロロシランを添加した。この反応用フラスコに2g片にカットした金属ナトリウム266g(11.6モル)を添加した。フラスコ中の混合物を攪拌し、系を窒素バージ下に置いた。反応用フラスコに取付けた追加用漏斗に1000g(4.62モル)のジェチルジ

エルマロネートを添加した。トリメチルクロロシラン、金属ナトリウム、及びジェチルジエチルマロネートは商業的に入手可能である。

ジェチルジエチルマロネートをフラスコに約30mL/分の速度で添加した。全添加時間は約30分であった。反応は著しい発熱を伴なって自発的に始まった。マロネート物質の添加後約15分で急速な一酸化炭素の発生が始まった。マロネート添加後約3時間で自発的な反応混合物の還流が完了した。系を窒素バージ下攪拌して一夜置いた。

フラスコ中の試料を取り出し、ガスクロマトグラフ法で分析した。分析は反応が実質的に完了したことを示した。存在するマロネート型物質(過剰のトリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン及びその他の非マロネート物質を除く)に基づくと、粗反応液は分析値として94.0% (ガスクロマトグラフ面積%) の所望SKA:



特開昭64-85982 (9)

ジエチルマロネート及び1.7%のエチル2-エチ

ルブチレート ($C_2H_5(C_2H_5)CH_2CH_2C_2H_5$)⁰ を示した。

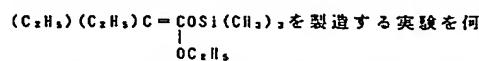
次に、混合物を漉過器(fritted filter medium)で標準減圧漉過して塩化ナトリウムと未反応金属ナトリウムを除去した。漉過した固体をトリメチルクロロシランで洗浄した。得られる濾液及び洗浄液を混合し、減圧下で揮発物を除去した。揮発物除去した物質を次に実験室蒸留装置で減圧蒸留した。蒸留中オーバーヘッド生成物の温度を8 mmHgの圧力で67~68°Cに保持した。全部で936gの生成物がオーバーヘッドに得られた。734gを取り出し、ガスクロマトグラフィ分析すると98%以上の所望シリルケテニアセタールが見い出された。

上記の結果は、金属ナトリウムの存在におけるジアルキルジアルキルマロネートとトリアルキルハロンランの反応で、過剰のトリアルキルハロンランを反応混合物の溶剤又は希釈剤として用い、金属ナトリウムが化学量論より過剰に存在すると、シリルケテニアセタールを高い収率で生成し得る

ことを示している。

例2

金属ナトリウムの存在においてジエチルジエチルマロネートとトリメチルクロロシランの反応によりシリルケテニアセタール



回か行なった。製造手順と分析手法は例1と同様である。

例1におけるように、小片状(下部分0.1~0.5g片)の金属ナトリウムを約25°Cのトリメチルクロロシランに添加した。25°Cの温度は出発温度である。マロネート物質を添加すると、反応混合物は自発的に発熱し、それから反応が進行すると冷却した。1つの場合、マロネート化合物を添加する前に反応用フラスコを加熱して約58°Cで温流した。

ジエチルジエチルマロネートは約1~5分間で添加した。すべての実験においてフラスコは所望の温度に20時間保持した。20時間後に液体混

合物をサンプリングしてガスクロマトグラ法で分析した。例1のように、結果は過剰のトリメチルクロロシランと副生成物トリメチルエトキシシランを除外する。

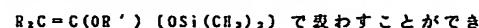
表1にこのシリーズの5つの実験の結果をまとめて示す。5つの実験は試料A~Eとして示す。実験の内容としては、(1) ジエチルジエチルマロネートに対するナトリウムのモル比(2.0が化学量論的モル比である) — 「Na比」として示した—、(2) ジエチルジエチルマロネートに対するトリメチルクロロシランのモル比(2.0が化学量論的モル比である) — 「Me₃比」として示す—、(3) 反応用フラスコの出発温度(°C) — 「温度」として示す—、(4) SKA及び未反応ジエチルジエチルマロネートの合分についての反応液のガスクロマトグラフ分析値 — 「SKA(%)」及び「マロネート(%)」として示す—で特定する。

試料	Na比	Me ₃ 比	温度	表1	
				マロネート(%)	SKA(%)
A	2.0	5.0	25	8.0	88.0
B	2.0	5.0	58	8.0	88.0
C	2.5	5.0	25	1.6	92.9
D	2.5	3.0	25	1.2	92.4
E	2.5	5.0	25	2.2	94.0

上記の結果は過剰のトリメチルクロロシランの存在においてその他の溶剤の存在はなしでシリルケテニアセタールは効果的に調製されることを示している。さらに、これらの結果は化学量論的量を越える量のナトリウムがジアルキルジアルキルマロネートの所望SKAへの高い変換率を促進することを示している。

例3

金属ナトリウムの存在においていろいろなジアルキルジアルキルマロネートとトリメチルクロロシランの反応でシリルケテニアセタールを調製する実験を行なった。SKAは式



特開昭64-85982(10)

る。対応するジアルキルジアルキルマロネートは式 $R_2C(CO_2R')$ で表わすことができる。R及びR'はメチル基(Me)又はエチル基(Et)のいずれかを表わす。これらのSKA及び出発ジアルキルジアルキルマロネートを表2に示す。これらのSKAを製造する実験はそれぞれ試料F~Kとして示す。表2においてジアルキルジアルキルマロネートは「DADAM」として示す。

表2

試料	SKA	DADAM
F	$Et_2C=C(OEt)(OSi(CH_3)_3)$	$Et_2C(CO_2Et)_2$
G	$Me_2C=C(OEt)(OSi(CH_3)_3)$	$Me_2C(CO_2Et)_2$
H	$Et_2C=C(OMe)(OSi(CH_3)_3)$	$Et_2C(CO_2Me)_2$
J	$Me_2C=C(OMe)(OSi(CH_3)_3)$	$Me_2C(CO_2Me)_2$
K	$Me_2C=C(OMe)(OSi(CH_3)_3)$	$Me_2C(CO_2Me)_2$

ジエチルジエチルマロネート、ジエチルジメチルマロネート及びジメチルジエチルマロネートは商業的に入手可能な中間体である。ジメチルジメチルマロネートは現在商業的に入手可能な中間体ではない。

ウムの存在においてトリメチルクロロシランと反応させた。表3にこれらの結果をまとめる。表3中の表記は表2におけると同じである。

表3

試料	Na比	Me ₃ 比	温度	マロネート (%)	SKA (%)
F	2.5	3.0	25	1.2	92.4
G	2.5	5.0	25	2.6	91.2
H	2.25	5.0	25	1.2	90.2
J	2.25	5.0	25	2.0	95.2
K	2.25	5.0	25	3.2	93.5

上記の結果は対応するジアルキルジアルキルマロネートからの1連のシリルケテンアセタールの調製を示す。上記の結果は、さらに、化学量論的量を越える量の金属ナトリウムの使用の利点を示す。最後に、上記の結果は過剤のトリメチルクロロシランを用いて追加の溶剤の必要性を除いた方法でシリルケテンアセタールを有効に調製できることを示す。

ジメチルジメチルマロネートは商業的に入手可能なジメチルマロネートから調製した。ジメチルマロネートは、ジメチルマロネートをナトリウムメトキシドのメタノール溶液に添加する公知の方法でアルキル化した。この混合物を通して過剰の塩化メチルをバブルした。アルキル化は、ジメチルマロネートの最初ジメチルメチルマロネートに変換後、さらにナトリウムメトキシド及び塩化メチルと反応してジメチルジメチルマロネートを生成する2段階で起きる。約95%がジメチルジメチルマロネートであるマロネート物質の粗混合物が生成した。塩化ナトリウムを粗生成物から水で洗浄した。ジメチルジメチルマロネート生成物は減圧蒸留で分離した。ジメチルジメチルマロネートは8mmHgの圧力で60~61℃のオーバヘッド温度で蒸留した。こうして回収したジメチルジメチルマロネートはガスクロマトグラフィー分析で99.8%の純度を有した。

上記ジアルキルジアルキルマロネートを例2で用いたと同じ手順及び分析法を用いて金属ナトリ

例4

金属ナトリウムの存在におけるビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート($(CH_3)_2C(CO_2Si(CH_3)_3)_2$)とトリメチルクロロシランの反応によりシリルケテンアセタール($(CH_3)_2C=C(OSi(CH_3)_3)_2$)を調製した。ビス(トリメチルシリル)ジメチルマロネート(BTMSDMH)を市販のジメチルマロン酸(DMA)より調製した。1モルのDMAを2モルより僅かに多いトリメチルクロロシランと反応した。反応混合物を加熱して所望のBTMSDMHを穎やかに発生させた。BTMSDMHを真空蒸留法で単離及び回収した。BTMSDMHは14mmHgで101~103℃のオーバヘッド温度でオーバヘッド生成物として回収した。BTMSDMHはガスクロマトグラフィーで測定して99%を超える純度を有した。

例2及び例3で用いたと同様の手法でBTMSDMHを金属ナトリウムの存在においてトリメチルクロロシランと反応した。ガスクロマトグラフィーを用いて粗生成物を分析した。5.0モルのトリメチ

特開昭64-85982(11)

ルクロロシラン及び2.25モルの金属ナトリウムをBTMSDMHの1モル当りに用いた。反応は室温で約6日間進行させた。粗生成物をガスクロマトグラフィーで分析すると85.0%の所望SKAと3.1%の未反応BTMSDMHを含んでいた。

上記の結果は金属ナトリウムの存在におけるビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートとトリオルガノハロシランの反応によるビスシリルケテニアセタールの調製を示している。

例5

シリルケテニアセタール($(CH_3)_2C=C(OSi(CH_3)_3)_2$)を、BTMSDMHを単離しない1工程方法で調製した。この特別の調製では7.0モルのトリメチルクロロシランと1.0モルのジメチルマロン酸をフラスコに装入した。混合物を加熱して環流してすべての固体ジメチルマロン酸を消失させた。次に混合物を約25℃に冷却した。次に、フラスコに細片状の金属ナトリウム2.25モルを添加し、混合物全部を加熱して環流した。反応は攪拌して8日間続いた。この時点で、粗生成物をサンプリングし、ガ

スクロマトグラフ法で分析した。粗生成物の分析値は92.3%のSKAと5.1%のBTMSDMHであった。副生成物の固体塩化ナトリウムは標準減圧蒸留法で分離した。蒸留した固体は新鮮なトリメチルクロロシランで洗浄した。所望SKAは真空蒸留で単離し、回収した。所望生成物は105mmHgで115~117℃のオーバヘッド温度で取出した。オーバヘッド生成物の約6.2重量%からなる部分を単離し、ガスクロマトグラフ法で分析すると所望SKAは9.8%以上であった。

上記の結果は過剰のトリオルガノハロシラン中のジアルキルマロン酸から出発してビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートの単離及び分離を行なわない方法でシリルケテニアセタールを製造できることを示している。

例6

$(CH_3)_2C=C(OSi(CH_3)_3)_2$ を調製する2つの実験を行なった。これらの実験はBTMSDMH及びトリメチルクロロシランの反応に対する金属ナトリウムの形態の影響を調べるために行なった。これら

の実験は例4の手順及び分析法を用いて行なった。

最初の実験(試料M)では金属ナトリウムを液体バラフィン中の50重量%分散体として添加した。第2の実験(試料N)ではナトリウムをナトリウム/カリウムの重量比70:30の合金として導入した。バラフィン中ナトリウム分散体は市販されている。ナトリウム/カリウム合金は金属カリウムの細片をアルゴン雰囲気中で溶融ナトリウムと混合する方法で2種の金属を物理的に混合して調製した。バラフィン中ナトリウム分散体の場合、分散体をトリメチルクロロシランに添加し、この混合物にBTMSDMHを添加した(例4の手順の如く)。ナトリウム/カリウム合金の場合、トリメチルクロロシランを合金に非常にゆっくりと添加した。それからBTMSDMHをこの混合物に添加した。両方の実験において、金属ナトリウムの量はBTMSDMHの1モル当り2.25モルである。

どちらの調製においても、金属ナトリウムはトリメチルクロロシランに添加したとき非常に活発に反応した。反応混合物は攪拌しながら約20時

間置いた後サンプリングと分析を行なった。しかしながら、ナトリウム/カリウム合金の場合、本発明者は反応混合物の挙動からみて、反応はかなり短かい時間—約2時間と思われる—で完了したと強く確信している。

表4はこれら2の実験の結果をまとめたものである。比較として金属ナトリウムを細片として添加した例4の実験を含め、試料Lとして標記した。表4は(1)反応期間(「期間」と表記)、(2)粗生成物のSKA合分(「SKA(%)」と表記)、及び(3)粗生成物の未反応マロネート合分(「マロネート(%)」と表記)による結果を示している。

表4

試料	期間	SKA(%)	マロネート(%)
L	6日	85.0	3.1
M	20時間	76.1	6.9
N	20時間	90.6	2.0

上記の結果は用いる金属ナトリウムの形態がビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート

特開昭64-85982 (12)

とトリオルガノハロシランの反応速度に影響を有
することを示している。

手続補正書(方式)

昭和63年10月6日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第167029号

2. 発明の名称

シリルケテンアセタールの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ダウ コーニング コーポレーション

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 齋木 朗

(外4名)

5. 補正命令の日付

昭和63年9月27日(発送日)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の净書(内容に変更なし)

8. 添附書類の目録

净書 明細書

1通

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 61 年特許願第 243274 号 (特開昭 62-87594 号, 昭和 62 年 4 月 22 日 発行 公開特許公報 62-876 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。 3 (2)

I n t. C 1.	識別 記号	庁内整理番号
C07F 7/18		Z-8018-4H

平成 2. 6. -5 発行
手 機 補 正 書

平成 2 年 2 月 9 日

特許庁長官 吉 田 文 級 殿

1. 事件の表示

昭和 61 年特許願第 243274 号

2. 発明の名称

高純度シリルケテンアセタールの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ダウ コーニング コーポレーション

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目 8 番 10 号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士 (6579) 齋 木 朗 印

(外 5 名)

特許庁

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

6. 補正の内容

別紙の通り

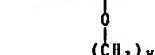
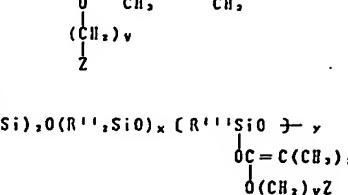
7. 添付書類の目録

特許請求の範囲

1 通

2. 特許請求の範囲

1. 主として

(I) $R_aSi[OC=C(CH_3)_2]_x$ (II) $\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ | \quad | \\ ((CH_3)_2C=O-Si-O) \quad O(Si-O)_y \\ | \quad | \\ O \quad CH_3 \\ | \\ (CH_3)_2 \\ | \\ Z \end{array}$ (III) $(S',Si)_xO(R^{11},SiO)_y[R^{11}SiO]_z$ 

(式中 R は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基、アリ

ール基及び炭素原子数1～4のアルコキシ基から成る群から選択され、aは0, 1, 2又は3の数値を有し、vはそれぞれの場合に0, 1, 2又は3の数値を有し、wは0～25の数値を有し、xは1～100の数値を有し、yは1～35の数値を有し、R^{IV}, R^V及びR^{VI}はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基及びアリール基から成る群から選択され、Zはそれぞれの場合に独立に、

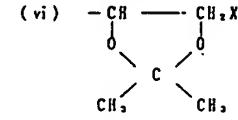
(i) -H、

(ii) -OH、

(iii) -SiR^{IV}VR^VR^{VI} (式中R^{IV}, R^V及びR^{VI}はそれぞれ独立に炭素原子数1～4のアルキル基、アリール基及び炭素原子数1～4のアルコキシ基から成る群から選択される)、

(iv) -OSiR^{IV}VR^VR^{VI}、

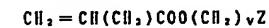
(v) -CH(CH₃)₂、



成る群から選択される)、

(xi) -N=C=O

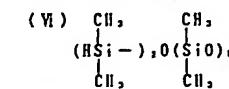
から成る群から選択される)から成る群から選択された一般式のシリルケンテニアセタール物質を製造するため、(A)主として(i)メタクリル酸及び(ii)一般式



〔式中v及びzは前記のものを表す〕のメタクリル酸エステルから成る群から選択されたビニル化合物を無機ロジウム化合物の存在で一般式(V)～

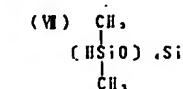
(VII) :

(V) R_aSiH_{4-a}、



(VII) (R^{IV}Si)_aO(R^VSiO)_w(R^{VI}HSiO)_v

及び

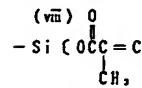


平成2.6.5発行

(式中Xは水素又は(CH₃)_a～(CH₃)_cである)、

(vii) -(CH₃)_bOCH(CH₃)_dO(CH₃)_e(CH₃)_f

(式中b及びcはそれぞれ1～4の数値を有する)



(式中RV^{IV}, RV^{VII}及びR^{VI}はそれぞれ独立にR^{IV}, R^V及びR^{VI}から選択され、これらと同じ定義を有し、d, e及びrはそれぞれ0又は1の数値を有する)、

(ix) -NR^xR^x (式中Rx及びRx^xはそれぞれ独立にR^{IV}, R^V及びR^{VI}から選択され、これらと同じ定義を有する)、

(x) -Y (式中Yは独立に炭素原子数1～20のアルキル基、アルケニル基若しくはアルカジエニル基；炭素原子数6～20のシクロアルキル基、アリール基、アルカリール基若しくはアラルキル基；その脂肪族部分に1個以上のエーテル酸素原子を含む前記の基；及び重合条件下に非反応性の官能性置換基を1個以上含む前記のような基から

〔式中R^{IV}, R^V, R^{VI}, a, w, x及びyは前記のものを表す〕を有する水素含有有機珪素物質と接触させ、(B)粗製生成物から所望の生成物を分離し、単離することから成る高純度シリルケンアセタール物質の製造方法。

2. ロジウム化合物がRhCl₃・3H₂Oである特許請求の範囲第1項記載の方法。

3. ビニル化合物に対するロジウムの濃度がモル基準で少なくとも50ppmである特許請求の範囲第1項記載の方法。

4. 反応温度が30～80℃の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の方法。

5. 水素含有珪素物質とビニル化合物の反応を大気圧以上で行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

6. 水素含有珪素物質とビニル化合物が少なくとも1時間の期間にわたって反応する特許請求の範囲第1項記載の方法。

7. ビニル化合物に対してモル基準で少なくとも12%過剰の水素含有珪素物質が存在する特許請

求の範囲第1項記載の方法。

8. 所望のシリルケンアセタールを分離し、単離するために蒸溜を行なう特許請求の範囲第1項記載の方法。

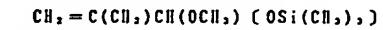
9. ビニル化合物がメタクリル酸メチルであり、水素含有珪素物質が $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ であり、ロジウム化合物が $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、そのロジウム濃度がメタクリル酸メチルに対するモル基準で50～400ppmであり、メタクリル酸メチルに対する $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ のモル過剰が12%より多く、反応温度を40℃～75℃の範囲とし、反応圧力を少なくとも大気圧とし、メタクリル酸メチルと $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ との反応時間を少なくとも2時間とし、反応圧力を少なくとも大気圧とし、シリルケンアセタール $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)(\text{OSiCH}_3)$ を分離し、蒸溜により単離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

10. メタクリル酸メチルに対する $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の濃度がモル基準で200～300ppmであり、メタクリル酸メチルに対する $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ のモル過剰が12～25%であり、反応温度を45～55℃とし、メタ

平成2.6.-5発行

リル酸メチルと $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ との反応時間を2～8時間とし、反応圧力を本質的に大気圧とし、最終生成物のシリルケンアセタールが95重量パーセントより多い特許請求の範囲第9項記載の方法。

11. シリルケンアセタールが1重量パーセント未満のカルボニル付加物



を含有する特許請求の範囲第10項記載の方法。

12. 反応圧力が200psig以下である特許請求の範囲第10項記載の方法。

13. ビニル化合物が4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレート



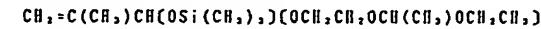
であり、水素含有珪素物質が $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ であり、触媒が $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレートに対する触媒の濃度がモル基準で200～2000ppmであり、4-メチル-3,5-ジオキシヘプチルメタクリレートに対する $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ のモル過剰が12%より大きく、反応温度を25～55℃とし、反応圧力を少なくとも

大気圧とし、最終シリルケンアセタール物質

$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$ を分離し、蒸溜して単離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

14. 最終生成物のシリルケンアセタール含分が95重量パーセントより大きい特許請求の範囲第13項記載の方法。

15. シリルケンアセタールが1重量パーセント未満のカルボニル付加物

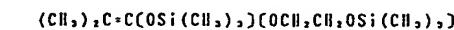


を含有する特許請求の範囲第13項記載の方法。

16. ビニル化合物が



であり、水素含有珪素物質が $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ であり、触媒が $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であり、ビニル化合物に対する触媒の濃度がモル基準で300～3000ppmであり、ビニル化合物に対する $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$ のモル過剰が12%より大きく、反応温度が25～55℃であり、反応圧力が少なくとも25～55℃であり、最終シリルケンアセタール物質



を分離し、単離する特許請求の範囲第1項記載の方法。

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

平4.3.4発行

昭和 63 年特許願第 167029 号 (特開平
1- 85982 号, 平成 1 年 3 月 30 日
発行 公開特許公報 1- 860 号掲載) につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があつ
たので下記のとおり掲載する。 3 (2)

Int. C1.	識別 記号	庁内整理番号
C07F 7/18		C-8018-4H

平成 4, 3, 4 発行

手続補正書

平成3年11月6日

特許庁長官 深沢 亘

1. 事件の表示

昭和63年特許願第167029号

2. 発明の名称

シリルケテンアセタールの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ダウ コーニング コーポレーション

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

静光虎ノ門ビル 電話 3504-0721

氏名 弁理士 (6579) 育木 朗 之育木理
(外4名) 印 印士理

特許六

5. 補正の対象

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄
(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通りに補正する。
(2) 明細書第17頁において、第1行目の「」を「、」に補正し、第2~3行目の「R¹,C=COSIR¹¹」を「R¹,C=COSIR¹¹」
を「R¹,C=COSIR¹¹」に補正し、第8行目の「-SIR¹¹」を「-SIR¹¹,」に補正する。

7. 添付書類の目録

特許請求の範囲

1通

2. 特許請求の範囲

1. (A) マロネート化合物をトリオルガノハロシロキサン及びアルカリ金属と接触させ、その際トリオルガノハロシロキサンはマロネート化合物に對して化学量論的に過剰に存在し、マロネート化

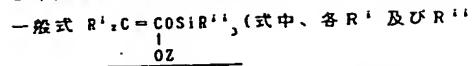
合物は (i) 式 R¹,C(COR¹)₂ を有するジアルキルジアルキルマロネート、(ii) 式 R¹,C(COSIR¹¹)₂ を有するビス(トリアルキルシリル)ジアルキル

マロネート、及び (iii) 式 R¹,C(COH)₂ を有するジアルキルマロン酸からなる群から選ばれ、トリオルガノハロシランは一般式 R¹¹,SiX (式中、Xはフッ素、塩素、臭素又はヨウ素である) を有する、そして

(B) 得られるシリルケテンアセタールを分離及

平成4.3.4発行

び単離する工程からなる、



はそれぞれ独立して炭素原子1~4個のアルキル基からなる群より選ばれ、Zは炭素原子1~4個のアルキル基とトリオルガノシリル基からなる群より選ばれ、このトリオルガノシリル基は式 $-SiR^{ii}$ を有する)を有するシリルケテンアセタールの調製方法。

2. 請求項1において、マロネート化合物がジアルキルジアルキルマロネートであり、シリルケテンアセタールが一般式 $R^i:C=COSiR^{ii}$, を有し、
 $\begin{array}{c} | \\ OR' \end{array}$

マロネート化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(C) トリオルガノハロシランをアルカリ金属と混合し、

(D) トリオルガノハロシランとアルカリ金属の混合物にジアルキルジアルキルマロネートを添加し、そして

工程からなる方法。

4. 請求項1において、マロネート化合物がジアルキルマロン酸であり、シリルケテンアセタールが一般式 $R^i:C=COSiR^{ii}$, を有し、マロネート
 $\begin{array}{c} | \\ OSiR^{ii} \end{array}$,

化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(F) トリオルガノハロシランをジアルキルマロン酸と混合し、

(G) 工程(F)で得られるトリオルガノハロシランとジアルキルマロン酸の反応を促進してビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを生成し、

(H) 工程(G)で得られる混合物にアルカリ金属を添加し、そして

(J) ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケテンアセタールを生成する

工程からなる方法。

(E) ジアルキルジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケテンアセタールを生成する、工程からなる方法。

3. 請求項1において、マロネート化合物がビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートであり、シリルケテンアセタールが一般式
 $R^i:C=COSiR^{ii}$, を有し、マロネート化合物をト
 $\begin{array}{c} | \\ OSiR^{ii} \end{array}$,

リオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(C) トリオルガノハロシランをアルカリ金属と混合し、

(D) トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の混合物にビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを添加し、そして

(E) ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリオルガノハロシラン及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケラシアセタールを生成する

5. 請求項1において、マロネート化合物がジアルキルマロン酸であり、シリルケテンアセタールが一般式 $R^i:C=COSiR^{ii}$, を有し、マロネート
 $\begin{array}{c} | \\ OSiR^{ii} \end{array}$,

化合物をトリオルガノハロシラン及びアルカリ金属と接触させる工程(A)が、

(K) トリオルガノハロシランの第1の部分をトリアルキルマロン酸と混合し、

(L) 工程(K)で得られる混合物の反応を促進し

て式 $R^i:C(COSiR^{ii})_2$, を有するビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを生成し、

(M) 工程(L)で生成したビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを分離及び単離し、

(N) トリオルガノハロシランの第2の部分をアルカリ金属と混合し、

(P) トリオルガノハロシランの第2の部分をアルキル金属の混合物にビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを添加し、そして

(Q) ビス(トリメチルシリル)ジアルキルマロ

平成4.3.4発行

ネート、トリオルガノハロシラン、及びアルカリ金属の間の反応を促進してシリルケテニアセタールを生成する
工程からなる方法。

6. 請求項2において、アルカリ金属がナトリウムであり、トリオルガノハロシランがトリメチルクロロシランであり、ジアルキルジアルキルマロネートを基準にして化学量論的にナトリウムが約5%以上、トリメチルクロロシランが約50%以上過剰に存在し、出発接觸温度が約25℃以上であり、接觸時間が少なくとも2時間であり、塩化ナトリウムを通過で除去し、シリルケテニアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。

7. 請求項3において、アルカリ金属がナトリウムであり、トリオルガノハロシランがトリメチルクロロシランであり、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを基準にして化学量論的にナトリウムが約5%以上、トリメチルクロロシランが約50%以上過剰に存在し、出発接觸温度が約50℃以上であり、接觸時間が少なくとも2時間であり、塩化ナトリウムを通過で除去し、シリルケテニアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。

2時間であり、塩化ナトリウムを通過で除去し、シリルケテニアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。

8. 請求項4において、トリオルガノハロシランがトリメチルクロロシランであり、アルカリ金属がナトリウムであり、ジアルキルマロン酸を基準にしてトリメチルクロロシランが約150%以上化学量論的に過剰に存在し、シアルキルマロン酸とトリメチルクロロシランとの出発接觸温度が約50℃以上であり、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネートを基準にしてナトリウムが約5%以上化学量論的に過剰に存在し、ビス(トリアルキルシリル)ジアルキルマロネート、トリメチルクロロシラン及びナトリウムの間の出発接觸温度が約50℃以上であり、接觸時間が少なくとも2時間であり、塩化ナトリウムを通過で除去し、シリルケテニアセタールを蒸留で分離及び単離する方法。